

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-115852

(43)Date of publication of application : 27.04.1990

---

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
G03F 7/004  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 63-268299

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 26.10.1988

(72)Inventor : NAKAMURA HIROKO  
TAKECHI SATOSHI  
TSURUNAGA YUKARI

---

### (54) PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the sensitivity of a positive type resist material by adding a plasticizer to the above-mentioned material.

CONSTITUTION: The plasticizer is added to the positive type resist material (e.g.; polymethyl methacrylate) and such material is used at the time of forming the thin film of the above-mentioned material on a substrate, irradiating the thin film with radiations and developing the resist to form patterns. One or more kinds of ditiodecyl phthalate, diisodecyl phthalate, di-2-ethyl hexyl adipate, diisodecyl adipate, di-2-ethyl hexyl sebacate, and trisdichloropropyl phosphate are preferably used as the plasticizer.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP-2-115852 A**Brief explanation**

Lithography process for fabrication of semiconductor IC device - by forming plasticiser containing a radiation sensitive polymer film on wafer is written in this document. However, there is no description regarding a chemical amplifying type resist composition.

Appl # 63 - 268299

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-115852

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>G 03 F 7/039  
7/004  
H 01 L 21/027

識別記号

5 0 1  
5 0 1

庁内整理番号

7124-2H  
7124-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)4月27日

7376-5F H 01 L 21/30 3 0 1 R  
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 半導体装置の製造方法

⑯ 特 願 昭63-268299

⑰ 出 願 昭63(1988)10月26日

⑱ 発 明 者 中 村 裕 子 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

⑲ 発 明 者 武 智 敏 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

⑳ 発 明 者 鶴 永 ゆ か り 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

㉑ 出 願 人 富 士 通 株 式 会 社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

㉒ 代 理 人 弁 理 士 青 木 朗 外 4 名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体装置の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基板上に放射線ポジ型感応性高分子の薄膜を形成し、放射線を照射し、現像することからなるパターン形成工程を用いた半導体装置の製造方法において、上記高分子に可塑剤を添加すること

を特徴とする半導体装置の製造方法。

2. 可塑剤としてフタル酸ジトリデシル、フタル酸ジイソデシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジイソデシル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、およびリン酸トリスジクロロプロピルからなる群から選ばれた少なくとも1種が用いられる請求項1記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (概 要)

半導体集積回路の製造のための、放射線感応性ポジ型レジストのパターン形成工程を用いた半導体装置の製造方法に関し、

レジスト材料の感度を上げて、スルーブットを向上させることを目的とし、

基板上に放射線ポジ型感応性高分子の薄膜を形成し、放射線を照射し、現像することからなるパターン形成方法において、上記高分子に可塑剤を添加することにより構成する。

## (産業上の利用分野)

本発明は、半導体集積回路の製造に際して用いる放射線感応性ポジ型レジストのパターン形成工程を用いた半導体装置の製造方法に関する。

## (従来の技術)

近年、素子の高密度化および高集積化が進み、これに伴って、リソグラフィ技術においても従来の紫外線に変わって、X線や電子線などの高エネルギー放射線を用いてパターンを形成する方法が開発されている。このような方法に用いることのできるポジ型レジスト材料として知られているポリメタクリル酸メチル(PMMA)は、高解像性である

ことは知られているが、感度が低く、長時間露光を要することとなるため、スループットが低くなり、実用的ではない。また耐ドライエッチング性に優れたものとして、材料高分子の繰り返し単位構造中に芳香族環を含むものが知られているが、該レジスト材料もしばしば低感度となる。

逆に、高感度レジストとして、ポリブテン1-スルホン(PBS)、 $\alpha$ -クロロアクリル酸2,2,2-トリフルオロエチルなどが知られているが、解像性がわるく、これもまた実用的ではない。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

従って、従来においては、高解像性の材料、耐ドライエッチング性に優れた材料および高解像性でかつ耐ドライエッチング性に優れた材料であっても、低感度であるために実用化するのに不充分であった。

本発明は、かかる従来技術におけるレジスト材料の低感度の問題を解決し、これらの材料の感度を上げて、パターン形成におけるスループットを

向上させることを目的とする。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記課題を解決するため、基板上に放射線ポジ型感応性高分子の薄膜を形成し、放射線を照射し、現像することからなるパターン形成工程を用いた半導体装置の製造方法において、上記高分子に可塑剤を添加することを特徴とする半導体装置の製造方法を提供する。

本発明に有用な可塑剤の好ましい例としては、フタル酸ジトリデシル(DTDP)、フタル酸ジイソデシル(DIIP)、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOA)、アジピン酸ジイソデシル(DIDA)、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOS)およびリン酸トリスジクロロプロピル(CRP)を挙げることができる。これらの可塑剤は単独で用いられてもよく、2種またはそれ以上の混合物として用いられてもよい。

高分子材料が前述したPMMAの如きアクリル系ポリマーである場合、可塑剤濃度はポリマー重量に

対して3~10重量%であるのがよい。また、繰り返し単位構造中に芳香族環を含むポリマーを用いる場合にはポリマー重量の3~20重量%の量で可塑剤を用いるのがよい。

#### 〔作用〕

本発明では、レジスト材料に可塑剤を適当な濃度範囲で添加することによって、未露光部膜減りがなく、増感できることを見出したものである。

本発明の方法において、高分子がアクリル系ポリマーの場合、10重量%以上では膜減りが著しくなる。また、高分子鎖繰り返し単位に芳香環を含むポリマーでは、20重量%以上の濃度では、解像性が劣化し、一方3重量%以下の濃度では、高感度化の効果が小さい。

#### 〔実施例〕

以下に、実施例を挙げて、本発明をさらに説明する。

#### 比較例1

PMMA ( $M_w=300,000$ ) のメチルセロソルブアセテート(MCA) の溶液を乾燥厚が1.1 $\mu$ mになるように塗布し、170℃で20分プリベーク後、電子ビーム(E.B.)露光(20 KeV)を行った。現像はメチルイソブチルケトン(MIBK)中2分にて行った。感度は、60 $\mu$ c/cm<sup>2</sup>であった。0.375 $\mu$ mのラインアンドスペース(L&S)が解像した。

#### 比較例2

PMMA ( $M_w/600,000$ ) の MCA 溶液を乾燥厚が1.0 $\mu$ mになるように塗布し、170℃で20分プリベーク後、E.B.露光(20 KeV)を行った。現像はMIBK中3分にて行い、感度は40 $\mu$ c/cm<sup>2</sup>であった。0.375 $\mu$ mのL&Sが解像した。

#### 比較例3

$\alpha$ -メチルスチレン・ $\alpha$ -シアノアクリル酸メチル(1:1)共重合体( $M_w=93000$ )のMCA溶液を1 $\mu$ mの乾燥厚で塗布し、80℃で20分プリベーク後、E.B.露光(20 KeV)を行った。その後ペントキソン中3分で現像した。感度は70 $\mu$ c/cm<sup>2</sup>で

あった。0.75 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。

#### 比較例4

$\alpha$ -メチルスチレン・ $\alpha$ -クロロアクリル酸トリフロロエチル(1:1)共重合体(M<sub>w</sub>=32000)のMCA溶液を1 $\mu$ mの乾燥厚に塗布し、170℃で20分ブリベーク後、E.B.露光(20 KeV)した。現像はブチルセロソルブ/イソプロパノール(IPA)(20:1)中1分で行い、感度は25.6 $\mu$ c/cdであった。また、0.375 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。

#### 実施例1

PMMA(M<sub>w</sub>=300,000)に対して5重量%のフタル酸ジトリデシル(DTDP)を加え、MCA溶液とした。乾燥厚1 $\mu$ mで塗布し、170℃で20分ブリベーク後、E.B.露光(20 KeV)した。現像は、HIBX中2分で行った。感度は51 $\mu$ c/cdとなった。0.375 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。

#### 実施例2

実施例1の5重量%のDTDPに代え、3重量%のDTDPを加え、同様な実験を行った。感度は58 $\mu$ c/cdであった。また、0.375 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。

0.75 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。

#### 実施例5

実施例4の3重量%のDTDPに代え、10重量%のDIDAを加え、実施例4と同様な実験を行った。感度は56 $\mu$ c/cdであり、0.75 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。

#### 実施例7

実施例4の3重量%のDTDPに代え、20重量%のDIDAを加え、実施例4と同様な実験を行った。感度は40 $\mu$ c/cdであり、1.0 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。

#### 実施例8

$\alpha$ -メチルスチレン・ $\alpha$ -クロロアクリル酸トリフロロエチル(1:1)共重合体(M<sub>w</sub>=32000)に対し、10重量%のDTDPを加え、MCA溶液とした。170℃で20分ブリベークし、E.B.露光(20 KeV)後、現像をブチルセロソルブ/IPA(20:1)中1分で行った。感度は18 $\mu$ c/cdであり、0.375 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。

た。

#### 実施例3

PMMA(M<sub>w</sub>=600,000)に対して10重量%のDTDPを加え、MCA溶液とした。1 $\mu$ mの乾燥厚に塗布し、170℃で20分ブリベーク後、E.B.露光(20 KeV)した。現像はHIBX中3分で行った。感度は13 $\mu$ c/cdであった。0.4 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。また、500 $\text{\AA}$ の膜減りが生じた。

#### 実施例4

$\alpha$ -メチルスチレン・ $\alpha$ -シアノアクリル酸メチル(1:1)共重合体(M<sub>w</sub>=93000)に対して3重量%のDTDPを加え、MCA溶液とした。1 $\mu$ mの乾燥厚に塗布後、80℃で20分ブリベークし、E.B.露光(20 KeV)を行った。現像はベントキソン中3分で行った。感度は68 $\mu$ c/cdであり、0.75 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。

#### 実施例5

実施例4の3重量%のDTDPに代え、3重量%のアジピン酸ジイソデシル(DIDA)を加え、実施例4と同様な実験を行った。感度は64 $\mu$ c/cdであり、

#### 実施例9

実施例8の10重量%のDTDPに代え、20重量%のDTDPを加えた。以下、実施例8と同様な実験を行った。感度は16 $\mu$ c/cdであり0.4 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。

#### 実施例10

実施例8の10重量%のDTDPに代え、20重量%のリン酸トリスジクロロプロピル(CRP)を加えた。以下実施例8と同様な実験を行った。感度は11 $\mu$ c/cdであり、0.4 $\mu$ mの $\ell$  & sが解像した。

#### 比較例5

$\alpha$ -メチルスチレン・ $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル(1:1)共重合体(M<sub>w</sub>=30000)のモノクロルベンゼン溶液を乾燥厚1.0 $\mu$ mで塗布し、180℃で20分ブリベークした後、E.B.露光(20 KeV)した。感度は17 $\mu$ c/cdであり、0.3 $\mu$ m $\ell$  & sが解像した。現像はキシレン5分で行った。

#### 実施例11

$\alpha$ -メチルスチレン・ $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル(1:1)共重合体(M<sub>w</sub>=30000)に対し、

20重量%のDTDPを加え、モノクロルベンゼン溶液とした。180℃で20分ブリベークし、E.B.露光(20 KeV)後、キシレン中5分で現像した。感度は $9 \mu\text{c}/\text{cm}^2$ であり、0.35 $\mu\text{m}$ の $\ell$  &  $s$ が解像した。

#### 実施例12

実施例11の20重量%のDTDPに代え、10重量%のDTDPを加え、モノクロルベンゼン溶液とし、以下実施例11と同様な操作でパターンニングを行った。感度は $13 \mu\text{c}/\text{cm}^2$ であり、0.3 $\mu\text{m}$ の $\ell$  &  $s$ が解像した。

#### 実施例13

実施例11の20重量%のDTDPに代え、10重量%のセバシン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOS)を加えてモノクロルベンゼン溶液とし、以下実施例11と同様な操作でパターンニングを行った。感度は $11 \mu\text{c}/\text{cm}^2$ であり、0.3 $\mu\text{m}$ の $\ell$  &  $s$ が解像した。

#### 実施例14

実施例11の20重量%DTDPに代え、20重量%DIDPを加え、モノクロルベンゼン溶液として、

以下実施例11と同様な操作でパターンニングを行った。感度は $11 \mu\text{c}/\text{cm}^2$ であり、0.35 $\mu\text{m}$ の $\ell$  &  $s$ が解像した。

#### (発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば、高解像性かつ耐ドライエッチング性に優れたレジストでありながら、低感度であるレジストに対して増感効果を与えることができ、実用化に寄与するところが大きい。

#### 特許出願人

富士通株式会社

#### 特許出願代理人

弁理士	青木	朗
弁理士	内田	幸男
弁理士	石田	敬
弁理士	山口	昭之
弁理士	西山	雅也